



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0015758
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 03월 13일
Date of Application MAR 13, 2003

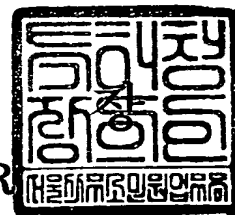
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 09 월 01 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2003.03.13
【발명의 명칭】	반도체 제조 공정에 사용되는 세정액
【발명의 영문명칭】	Cleaning solution used in process of fabricating semiconductor device
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	임창현
【대리인코드】	9-1998-000386-5
【포괄위임등록번호】	1999-007368-2
【대리인】	
【성명】	권혁수
【대리인코드】	9-1999-000370-4
【포괄위임등록번호】	1999-056971-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정명호
【성명의 영문표기】	JUNG, MYOUNG-HO
【주민등록번호】	760212-1470711
【우편번호】	449-901
【주소】	경기도 용인시 기흥읍 농서리 7-1 삼성전자기숙사 월계수동 310호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	우상균
【성명의 영문표기】	WOO, SANG-GYUN
【주민등록번호】	630727-1010213
【우편번호】	449-840

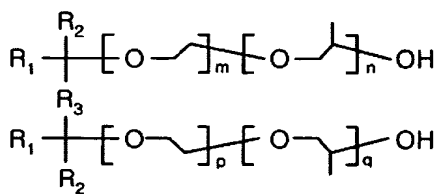
【주소】 경기도 용인시 수지읍 풍덕천리 삼성5차아파트 523동 1704호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 이성호
【성명의 영문표기】 LEE, SUNG-HO
【주민등록번호】 660430-1829611
【우편번호】 445-973
【주소】 경기도 화성군 태안읍 반월리 현대아파트 207-1004
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
임창현 (인) 대리인
권혁수 (인)
【수수료】
【기본출원료】 13 면 29,000 원
【가산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 8 항 365,000 원
【합계】 394,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

반도체 제조 공정에 사용되는 세정액을 제공한다. 상기 세정액은 하기 화학식 1의 계면활성제와 탈이온수를 포함한다.

<화학식 1>



상기 화학식 1에서 R₁ 및 R₃은 탄소수가 1~20개인 탄소화합물 또는 탄화불소화합물이며, R₂은 수소 또는 탄소화합물이며, m+p가 1~30 그리고 n+q=0~10이며, 상기 계면활성제는 상기 탈이온수의 0.01~1.0 중량%로 포함된다.

【대표도】

도 2

【색인어】

세정액, 계면활성제

【명세서】**【발명의 명칭】**

반도체 제조 공정에 사용되는 세정액{Cleaning solution used in process of fabricating semiconductor device}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 종래 기술에 따른 세정액으로 세정 공정을 진행한 후의 결과를 나타내는 사진이다.

도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 세정액으로 세정공정을 진행한 후의 결과를 나타내는 사진이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<3> 본 발명은 반도체 장치의 제조 공정에서 사용되는 세정액에 관한 것으로서, 포토레지스트 패턴들의 쓰러짐을 방지할 수 있는 세정액에 관한 것이다.

<4> 반도체 소자가 고집적화됨에 따라, 포토레지스트 패턴의 폭은 미세화되고 가로세로비(aspect ratio)는 증가하고 있다. 포토리소그래피 공정에서 노광 및 현상 과정을 통해 포토레지스트 패턴을 형성한 후에 세정공정을 실시한다. 상기 세정공정에서는 탈이온수를 이용하여 포토레지스트 패턴들 사이의 현상 잔여물과 현상액을 제거한다. 웨이퍼상에 형성된 포토레지스트 패턴들 사이의 탈이온수를 건조시키기 위하여 웨이퍼를 회전(spin)시킨다. 이때, 형성된 포토레지스트 패턴

들은 쓰러진다. 이러한 패턴들의 쓰러짐 현상은 세정액으로 사용되는 탈이온수의 표면장력이 72mN/m로 높기 때문인 것으로 사료된다.

- <5> 따라서 표면장력을 낮추기 위하여 종래에는 음이온성 탄소계 계면활성제 또는 이온성 불소계 계면활성제를 탈이온수와 혼합하여 사용하였다[미국특허 6,451,510]. 그러나 이러한 종래의 계면활성제는 정적(static)인 상태의 탈이온수의 표면장력을 낮추는데는 효과가 있으나 실제 세정 공정인 동적(dynamic)인 상태에서는 표면장력을 낮추는데 한계가 있다. 결국 종래의 계면활성제가 포함된 세정액을 사용하더라도 포토레지스트 패턴의 쓰러짐 현상은 계속 발생한다. 따라서 이를 방지하기 위하여 동적인 상태에서 표면장력을 낮출수 있는 계면활성제를 갖는 세정액이 필요하다.

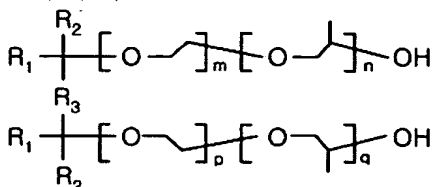
【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <6> 따라서, 상기 문제를 해결하기 위하여 본 발명의 기술적 과제는 동적인 상태에서도 포토레지스트 패턴의 쓰러짐을 방지할 수 있는 세정액을 제공하는데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <7> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명에 따른 세정액은 비이온성 제미니(gemini) 타입의 계면활성제를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <8> 좀 더 구체적으로 본 발명에 따른 세정액은 하기 화학식 1의 구조를 갖는 계면활성제와 탈이온수를 포함한다.

<9> 【화학식 1】




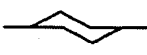
<10> 이때 상기 계면활성제는 상기 탈이온수의 0.01~1.0 중량%로 포함될 수 있다.

<11>

상기 화학식 1에서, R_1 는 바람직하게는 $CH_3(CH_2)_r$, $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 - C - (CH_2)_r \end{array}$, $CH_3 - C(CH_3)_2 - (CH_2)_r$, $CF_3 - (CF_2)_r$, $\begin{array}{c} CF_3 \\ | \\ CF_3 - C - (CF_2)_r \end{array}$, 및 $CF_3 - C(CF_3)_2 - (CF_2)_r$ 을 포함하는 그룹에서 하나 선택되며 이때 r 은 1~15이다.

<12> 상기 화학식 1에서 R_2 은 바람직하게는 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, CF_3 및 CF_3CF_2 를 포함하는 그룹에서 선택되는 하나로 이루어진다.

<13>

상기 화학식 1에서 R_3 은 바람직하게는 $-C \equiv C-$, , , 및 $-N \text{---} \text{trans-alkene} \text{---} N-$ 을 포함하는 그룹에서 하나 선택된다.

<14> 상기 세정액은 불소계 음이온성 계면활성제 또는 불소계 비이온성 계면활성제를 더 포함할 수 있다. 상기 불소계 비이온성 계면활성제는 바람직하게는 $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$ 이며, 이때 X 는 0~20이며, R_f 는 $F(CF_2CF_2)_Y$ 이며 Y 는 1~10이다. 상기 불소계 음이온성 계면활성제는 바람직하게는 암모니움 퍼플루오로알킬 에톡시 포스포레이트(Ammonium perfluoroalkylethoxy phosphorate)이다. 상기 세

정액에 있어서, 상기 불소계 음이온성 계면활성제 또는 불소계 비이온성 계면활성제는 상기 탈이온수의 0.01~1.0 중량 %로 포함될 수 있다.

- <15> 상기 화학식 1의 계면활성제는 H-빔(beam)형태의 구조를 갖으므로 매우 안정하여 회전(spinning) 및 혼합(agitation)등의 동적인 상태에서도 표면장력을 30mN/m이하로 낮추는데 탁월한 효과를 갖는다. 따라서 소량이 포함되어도 우수한 계면활성 능력을 갖으며 거품(foam) 형성을 억제한다. 또한 상기 화학식 1의 계면활성제에서 에틸렌옥사이드(ethylene oxide)와 프로필렌 옥사이드(propylene oxide) 및 히드록시기(OH)는 친수성(hydrophilicity)을 갖으며 R₁와 R₂는 소수성(hydrophobicity)을 갖아 계면활성제의 역할을 한다.

- <16> 상기 R₁이 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_r$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_r$, 또는 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)_r$ 와 같은 탄소화합물일 경우 비교적 합성이 용이한 장점을 갖는다. 반면에 상기 R₁이 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_r$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{CF}_2)_r$, 및 $\text{CF}_3\text{C}(\text{CF}_3)_3(\text{CF}_2)_r$ 와 같은 불소화합물일 경우 극소량에서도 낮은 표면장력을 갖는다.

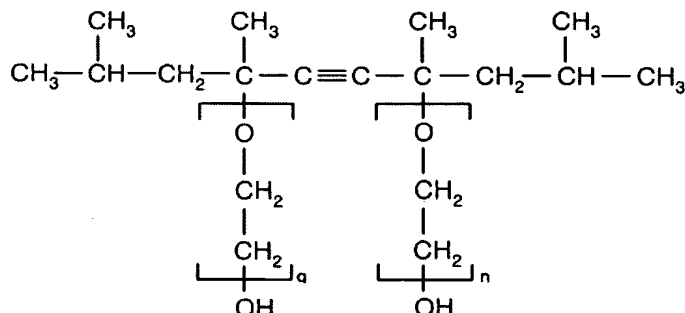
- <17> 본 발명에 관한 보다 상세한 내용은 다음의 구체적인 합성에 및 실시예를 통하여 설명하되, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 설명을 생략한다.

- <18> <세정액 제조예>

- <19> 하기 화학식 2의 구조를 갖는 에톡시화된 2,5,8,11-테트라메틸-6-도데사인-5,8-디올(ethoxylated 2,5,8,11-tetramethyl-6-dodecyne-5,8-diol) 1.0g과 용해

도 증진을 위해 불소계 음이온 계면활성제인 암모니움 퍼플루오로알킬에톡시 포스포레이트(Ammonium perfluoroalkylethoxy phosphorate) 0.5g을 탈이온수 1000ml에 녹인 후 0.02 μ m 필터로 정제하여 세정액을 제조한다.

<20> 【화학식 2】



<21> <실험예1: 탈이온수만을 이용한 종래기술에 따른 세정공정>

<22> 하부 반사방지막을 실리콘 기판위에 스핀코팅한 후 210℃에서 90초동안 가열하여 600Å 두께의 막을 형성하였다. 이때, 상기 하부방지막으로 HEMA/ANTMA (Hydroxyethyl methacrylate/methylanthracene methacrylate) 공중합체를 사용하였다. 상기 결과물 상에 ArF용 포토레지스트를 코팅하고, 120℃에서 90초 동안 프리베이킹(pre-bake)을 실시하였다. 이때 ArF 용 포토레지스트로 하이브리드 코마 레지스트(hybrid-COMA resist; Poly(methyl adamantyl methacrylate-co-maleic anhydride-co-norbornene))를 사용하고, 3600Å 두께로 형성하였다. 상기 결과물을 100nm L/S 패턴을 얻을 수 있는 포토마스크를 사용하여 ArF 엑시머 레이저(eximer laser)가 장착된 스캐너로 노광하였다. 120℃에서 90초 동안 후노광 베이킹(Post-exposure bake, PEB)을 실시하였다. 그리고, 현상액인 2.38중량%의 TMAH 용액으로 약 60초동안 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

<23> 과량의 탈이온수를 사용하여 현상 잔여물을 제거한 다음 회전(spinning)시키어 탈이온수를 제거하여 웨이퍼를 건조시켰다. 패턴이 형성된 웨이퍼를 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 패턴 형성을 검사한 결과 도 1과 같이 모든 패턴이 쓰러져 있음을 확인할 수 있었다.

<24> <실험예 2: 본 발명의 세정액을 이용한 세정공정>

<25> 실험예 1과 동일한 코팅, 노광 및 현상 공정을 통해 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

<26> 그리고, 과량의 탈이온수를 노즐을 통해 웨이퍼 상에 적하하였다. 이 때 현상 잔여물과 현상액은 탈이온수로 씻겨 제거되었으며 이때 웨이퍼의 회전속도는 500rpm 이하로, 탈이온수안에 포토레지스트 패턴들이 덮인 상태를 유지시켰다. 그리고, 상기 세정액 제조예에서 제조된 세정액 200ml를 적하하였다. 적하 완료 후 10초 동안 퍼들(puddle) 한 뒤에 웨이퍼를 회전시키어 세정액을 건조시켰다. 패턴이 형성된 웨이퍼를 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 패턴 형성을 검사한 결과 도 2와 같이 모든 패턴이 쓰러지지 않았음을 확인할 수 있었다.

【발명의 효과】

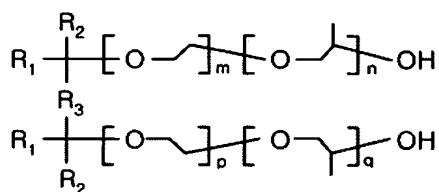
<27> 따라서, 본 발명에 의한 세정액은 화학식 1의 제미니 타입의 비이온성 계면활성제를 포함하므로써 동적인 상태에서도 표면장력을 현저히 낮추어 포토레지스트 패턴들의 쓰러짐을 방지할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1의 구조를 갖는 계면활성제 및 탈이온수를 구비하는 세정액으로서,

< 화학식 1 >



상기 화학식 1에서 R₁ 및 R₃은 탄소수가 1~20개인 탄소화합물 또는 탄화불소화합물이며, R₂은 수소 또는 탄소화합물이며, m+p가 1~30 그리고 n+q=0~10이며, 상기 계면활성제는 상기 탈이온수의 0.01~1.0 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 세정액.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1에서, R₁는 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_r$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_r$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_r$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_r$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)_r$, 및 $\text{CF}_3\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{CF}_2)_r$ 을 구비하는 그룹에서 하나 선택되며 이때 r은 1~15인 것을 특징으로 하는 세정액.


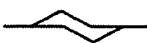
【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R_2 은 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, CF_3 및 CF_3CF_2 를 포함하는 그룹에서 선택되는 하나로 이루어지는 것을 특징으로 하는 세정액.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R_3 은 $-C\equiv C-$, , , 및 $-N<>N-$ 을 포함하는 그룹에서 하나 선택되는 것을 특징으로 하는 세정액.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

불소계 음이온성 계면활성제 또는 불소계 비이온성 계면활성제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 세정액.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서,

상기 불소계 비이온성 계면활성제는 $R_fCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$ 이며, 여기서 X 는 0~20이며, R_f 는 $F(CF_2CF_2)_Y$ 이며 Y 는 1~10인 것을 특징으로 하는 세정액.

【청구항 7】

제 5 항에 있어서,

상기 불소계 음이온성 계면활성제는 암모니움 퍼플루오로알킬에톡시 포스포레이트(Ammonium perfluoroalkylethoxy phosphorate)인 것을 특징으로 하는 세정액.

【청구항 8】

제 5 항에 있어서,

상기 불소계 음이온성 계면활성제 또는 불소계 비이온성 계면활성제는 상기 탈이온수의 0.01~1.0중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 세정액.

【도면】

【도 1】

(종래 기술)



【도 2】

